

Visual display system utilizing high luminosity single crystal garnet material

Patent Number: ☐ US4550256
Publication date: 1985-10-29
Inventor(s): BERKSTRESSER GEORGE W (US); SHMULOVICH JOSEPH (US); HUO TAI-CHAN D (US)
Applicant(s): AT & T BELL LAB (US)
Requested Patent: ☐ JP60144381
Application Number: US19830542391 19831017
Priority Number(s): US19830542391 19831017
IPC Classification: G01J1/58
EC Classification: C09K11/475D
Equivalents: DE3461826D, ☐ EP0142931, B1

Abstract

The disclosed display apparatus comprises a novel high intensity broadband-emitting phosphor. The phosphor is single crystal material in which Tb acts as sensitizer of Ce, the activator. The composition of the phosphor is $(Y_{3-x-y-z}Ce_xTb_yRE_z)Al_5-wX_wO_{12}$, where RE is one or more 4f-type rare earths other than Y, Ce, and Tb, X is Sc, Ga, or In, and 0

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-144381

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月30日

C 09 K 11/80
H 01 J 31/10

7215-4H
B-6722-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 可視表示装置

⑮ 特 願 昭59-216465

⑯ 出 願 昭59(1984)10月17日

優先権主張 ⑰ 1983年10月17日 ⑱ 米国(US) ⑲ 542391

⑳ 発 明 者 ジョージ ウェイン アメリカ合衆国 08807 ニュージャージー, サマーセツ
パークストレッサー ト, ブリツジウオーター, ベイベン ロード 1022

㉑ 発 明 者 タイーチャン ドナルド フォ アメリカ合衆国 07974 ニュージャージー, ユニオン,
ニュープロヴィデンス, マウンテン アヴェニュー 777

㉒ 出 願 人 アメリカン テレフォアメリカ合衆国 10022 ニューヨーク, ニューヨーク,
ン アンド テレグラ マディソン アヴェニュー 550
フ カムパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 岡部 正夫 外3名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

可視表示装置

2. 特許請求の範囲

1. 電子ビーム及びUV放射を含む電磁放射のビームから成るビーム群から選択された励起ビーム源と、スクリーン上にビームが入射するようになっている単結晶蛍光物質から成るスクリーン、及び、ビームを偏向させ、かつビームの振幅変調をするための手段から成る可視表示装置において、

該蛍光物質は本質的にはその組成が $Y_x - x - y - z Co_x Tb_y RE_z Al_3 - w X_w O_3$ であり、REはY, Ce, Tb以外で、1ないし複数の4f型の希土類元素であり、XはSc, Ga, Inの中から選ばれ、 $0 < x \leq 0.06$, $0 < y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 2$, $0 \leq w \leq 3$ である単結晶材料を含むことを特徴とする可視表示装置。

2. 特許請求の範囲第1項に記載された装置において、

該蛍光物質は単結晶基板上に液相エピタキシーによつて形成されるエピタキシャル層であることを特徴とする可視表示装置。

3. 特許請求の範囲第2項に記載された装置において、

基板は本質的に $Y_3 Al_5 O_{12}$ の組成を有することを特徴とする可視表示装置。

4. 特許請求の範囲第3項に記載された装置において、

基板は本質的に〔111〕結晶方向を持つことを特徴とする可視表示装置。

5. 特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載された装置において、

REはLuでありXはGaであることを特徴とする可視表示装置。

6. 特許請求の範囲第5項に記載された装置において、

$0.005 \leq x \leq 0.03$, $0.03 \leq y \leq 0.4$, $0.2 \leq z \leq 2$, $0.5 \leq w \leq 3$ であることを特徴とする可視表示装置。

7. 特許請求の範囲第6項に記載された装置において、

基板は本質的にはその組成が $Y_3Al_5O_{12}$ であり z は約 $1.6w$ であることを特徴とする可視表示装置。

8. 特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載された装置において、

$0.005 \leq x \leq 0.03$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.4$ 、 $z=0$ 、 $w=0$ であることを特徴とする可視表面装置。

9. 特許請求の範囲第1項から第8項までのいずれか1項に記載された装置において、

ビームは本質的に紫外線放射から成ることを特徴とする可視表示装置。

10. 特許請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載された装置において、

該蛍光物質によつて放射された $480 - 700 \text{ nm}$ スペクトル範囲の光線の少なくとも一部をディスプレイ・スクリーン上に投射するための手段が含まれることを特徴とする可視表示装置。

存在下で見るための鮮明輝度表示、たとえば航空表示のヘッドアップ表示や飛行シミュレーションなどがある。これらの用途や他の用途、たとえば極度に狭い周波帯のルミネセンス発光を必要とするホログラフィーなどのために新しい技術が開発されつつあるが、広帯域発光を基礎にして、よく発達したCRT表示技術の存在は、高強度広帯域発光の発達がそのようなデバイスの実現にとつて経済的な方法であることを示唆している。

従来技術の表示デバイスは、しばしば粉末状の蛍光物質を必要とする。これらの蛍光物質は典型的な場合、たとえば低い熱特性線量効率の低下、解像度の限界といった欠点がある。従来技術の粉末蛍光物質のこれらの欠点は、単結晶蛍光ターゲットを使用することによつて、軽減することができる。その典型的なものは、単結晶フエースプレートに原子レベルで結合された結晶蛍光物質のモノリシックスラブから成る。そのようなエビタキシア

3. 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は、無機蛍光体を用いた可視ディスプレイシステムの分野に係る。

本発明の背景

本発明は高エネルギー電子（陰極ルミネセンス、CL）や電磁放射（光ルミネセンス、PL）より励起された時、可視電磁放射を発する無機蛍光体を利用した可視ディスプレイデバイスに関するもので、ここでの議論はそれ限定する。

蛍光を利用した可視ディスプレイ技術、特に陰極線管（CRT）技術は長年の努力の結果であり、十分発展をみているが、そのようなディスプレイには現在実現されていなくたり、また不完全にしか実現されていない多くの実現可能な用途がある。これらの用途には、高度な蛍光発光が共通して必要なのである。これらの用途の中には投影表示、高解像度表示、そして高度に包囲された光レベルの

ルターゲットは、典型的には液相エビタキシー（LEP）によつて、成長させる。たとえば、ジェイ・エム・ロバートソン（J. M. Robertson）らのフィリッパス ジャーナル・オブ・リサーチ（Philips Journal of Research）第35巻、354～371頁（1980）を参照のこと。単結晶ターゲットは観測できるほどの劣化を見せることなく、密度 10^{10} w/cd 以上の入力に耐えることができることがわかつている。そして、粉末蛍光物質ターゲットと比較できるほどに解像度も改良が加えられて来たのである。

無機固体内の発光の原理はよく知られており、それゆえここで詳しく述べるのは避ける。（たとえば、ピー・ゴールドバーグ（P. Goldberg）編、アカデミックスプレス（Academic Press）、ニューヨーク、ルミネセンス・オブ・インオーガニク・ソリッド（Luminescence of Inorganic Solids）（1966）の特に2～52頁を参照のこと。）簡単に言えば無機

固体からの発光放射は放射性物質の電子状態特性間の光学的遷移を含む。放射性物質、たとえば結晶格子位置を占める原子があるが、これは励起手段との相互作用を通して励起状態にまで引き上げられる。励起手段にはたとえばUV光子または、高エネルギーがある。これには電子基底状態への帰還が伴い、典型的には、スペクトルの可視部分の放長の光子の放射を含む少なくとも1つの放射性遷移から成る一連の遷移が続く。

ほとんどの無機固体のルミネセンスは不純物を含んでいる。たとえば、ドーパントや構造の欠陥などがある。もし、不純物や欠陥が発光物質であるならば、それは活性剤とよばれ、ここではこの用法に従うことにする。活性剤を含むホスト材料中に第2の一連の不純物や欠陥が存在することはしばしば物質の発光特性に影響を与える。もし第2の組の物質が励起手段からのエネルギーを吸収し、エネルギーの一部を活性剤へ転移させ、逆のエネ

ルギー転移が小さいとすれば、材料のルミネセンス効果は典型的には高められる。そのような場合、第2の組の物質は一般的には感光剤と言われ、それゆえここではこの用法に従うことにする。

単結晶蛍光物質は同じ組成の粉末蛍光物質と全体的な特徴が似ているルミネセンス特性を持つ傾向にあるが、細かい特徴は一般的には異りそれを予測するのは不可能である。これにはいくつかの理由がある。たとえば、粉末蛍光物質は典型的には、単結晶蛍光物質とは異なる過程によつて形成されるからであり、化学的な相異（たとえば異なる相）が存在するのである。また、粉末粒子中の結晶格子は著しい歪をもち、高い欠陥密度を持つものに対し、単結晶蛍光物質は典型的には、相対的に歪が小さく欠陥がない。ルミネセンスは詳細な結晶場に非常に敏感なので、これらの格子の相異はルミネセンスにおける重要な相異につながるものである。

ルミネセンス特性が広く調べられている物質の1つに $Y_3Al_5O_{12}$ 、イットリウムアルミニウム・ガーネット(YAG)がある。特に稀土類元素ドーパ(Tb^{3+} と Ce^{3+} も含む)YAGは調べられて来た。(たとえばデー・ジェイ・ロビンス(D. J. Robbins.)らのフィジカル・レビュー(Physical Review) B (1979)の第19巻(2)の1254~1269頁参照のこと。)異なる感光剤から様々な活性剤へのエネルギー転移もYAGで研究されている。特に粉末YAGの中での Ce^{3+} から Tb^{3+} への遷移は研究されている(ジー・ブラス(G. Blasse)とエイ・ブリル(A. Brill)のザ・ジャーナル・オブ・ケミカル・フィジックス(The Journal of Chemical Physics)(1967)、第47巻(6)、1920~1926頁)。また Ce と Tb をドーパ処理したYAG蛍光物質は焼結により粉末状に作られる。ケミカル・アブストラクト(Cheical Abstracts)第81巻97658d、421頁(1974)と同

巻の97659e。1975年8月2日公開の特開昭第50-97590号において、ワイ・フクダ(Y. Fukuda)は、 Ce と Tb をドーパした粉末YAG蛍光について述べている。 Ce を含むYAGに Tb を加えると光度が増すと述べている。特に光度の改良は Tb からの放射が加わったことによるものであり、 Ce の放射時間は Tb の存在によつて増加するものではないということを示している。

エピタキシャル成長した単結晶の Ce 又は Tb ドーパYAG、CRT蛍光スクリーンについてもまた、研究されている。(たとえば、ジェイ・エム・ロバートソン(J. M. Robertson)と、エム・ダヴリユ・ファンツール(M. W. Vantol)のアプライド・フィジックス・レターズ(Applied Physics Letters)第37巻(5)471~472頁、(1980)を参照のこと。)そのような層の中でのCLの飽和効果もまた決定されている。(たとえば、ダヴリユ・エフ・ファンデア・ウエグ(W.

F. Van der Weg) とエム・ダヴリユ・ファン
トール (M. W. Van Tol) のアプライド・フィ
ジックス・レターズ (Applied Physics Letters)
第38巻(9)、705~707頁、(1981)
を参照のこと。))

高輝度可視ディスプレイの可能性が高いた
め、高い変換効率を持ち、高いパワー容量を
もち、かつ、高い解像度を可能にし、本質的
な劣化をすることのない、広帯域蛍光物質は、
かなり技術上重要なのである。この明細書は
そのような蛍光物質について明らかにしてい
る。

定義

・ イットリウム・アルミニウム・ガーネツ
ト[®]や、YAG[®]はSc、Ga、InがAlの一部
とおき代わり、また、その一部分がCeやTb
以外の1ないし、複数の4f型の希土類元素
でおきかえられるガーネツト材料を含むもの
とする。また、等しい割合のII/IV元素
(たとえばCa/SrやCa/Gd) がそれぞれ、

本発明の可視ディスプレイシステムは励起
ビーム源(電磁放射や電子ビーム)、ビーム
偏向手段、ビーム変調手段、及び広帯域放射
を持つ単結晶蛍光物質から成るスクリーンか
ら成る。本発明の蛍光物質は感光剤としての
 Tb^{3+} と活性剤としての Ce^{3+} から成る単結
晶ガーネツト材料から成る。ガーネツト材料
は本質的に $Y_3-x-y-zCe_xTb_yRE_zAl_5-wXwO_{12}$ 、 $0 < x \leq 0.06$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0 < z \leq 2$ 、 $0 \leq w \leq 3$ という組成で、REはY、Ce、Tb以
外の1つ又は複数の希土類元素(4f型)で
あり、XはSc、Ga、又はInである。本発明
の蛍光物質は等しい割合でII族とIV族の
元素(たとえばCaとGeやSr)の対から成
ることがある。ここでは特にII/IV元素の
存在を示すことはしない。

前に述べた組成は単結晶蛍光物質からの広
帯域(Ce)放射は、予測できないほどの強
度と長い減衰時間を持つていることが見い出
されている。典型的には、480-700nm

YとAlの代わりに用いることができるような
材料も含むものとする。

蛍光物質中のたとえばCeのような与えら
れた物質からの(与えられたスペクトルの範
囲内での)ルミネセンス放射の強さは、与え
られた励起の条件下、典型的にはDC。ービ
ム励起下で(そのスペクトル範囲内で)蛍光
物質から単位時間ごとに放射された光子の総
数に比例する。もし2つ又はそれ以上の物質
がそのスペクトル範囲内で放射する場合、そ
の時は、Xからの放射の強さ[®]という表し方、
または、それと等価な表し方は、観察された
総強度が物質Xからの放射の強さをさすもの
と訂正され、一方様々な放射の総量は、放射
の総強度[®]とよばれるであろう。

放射物質Xの放射時間というのは、外部励
起が終了した時から測定され、Xからの放射
強度が最大値の5%まで減少するのに必要な
時間である。

発明の要約

のスペクトル範囲でのCe放射の強さは本発
明に従う蛍光物質の場合、類似の問題に励起
されたTbを含まないYAG蛍光物質(同じ
X、Y、Wを持つ)よりも少なくとも10%
強く、そしてCe放射時間も少なくとも10
%長いのである。放射時間の延長が見られた
が、これはTbからCeへのエネルギー転移
が本発明による蛍光物質内で起こっているこ
とを示しているのである。

典型的な実施例において、励起ビームは電
子ビームであり、スクリーンはエピタキヤ
ル蛍光物質層をその上に持つ[111]方向の単
結晶YAG基板から成る。好ましい蛍光物質
の組成は $Y_3-x-yCe_xTb_yAl_5O_{12}$ 、 0.03
 $\leq y \leq 0.4$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.03$ 及び

$Y_3-x-y-zCe_xTb_yLu_zAl_5-wGa_wO_{12}$
で、xとyは上記と同じであり、 $0.5 \leq w \leq 3$ 、
 $0.2 \leq z \leq 2$ である。もしzがwの約1.6倍で
あるならばYAG基板の上に上質の結晶が生
じることがある。しかしこの比率はもし異なる

る基板が使われれば典型的な場合、異なってくるのである。

YAG 基板上では本発明の蛍光物質は LPE によつて成長させると有利である。この場合、成長速度が約 $2-6 \mu\text{m}/\text{min}$ で溶融温度が約 1300°C と約 1080°C の間であると、有用な結果が得られることがわかつている。

実施例の説明

本発明の中心的な特徴は新しい蛍光物質すなわち単結晶 $\text{Ce}:\text{Tb}:\text{YAG}$ とよばれる、セリウムとテルビウムの両方をドーブされた単結晶 YAG にある。

粉末 $\text{Ce}:\text{Tb}:\text{YAG}$ の場合と対照的に、そのような材料内では、Tb から Ce への著しいエネルギーの遷移が起こるといふ予期せぬ発見をした。この遷移は単結晶 $\text{Ce}:\text{YAG}$ と比較して本質的に Ce 放射強度を増加させる。Tb はこのように本発明の蛍光物質の中では、感光剤として働き、Ce は活性剤として働く。Tb 感光作用は、従来技術の単結晶 $\text{Ce}:\text{YAG}$

及び粉末 $\text{Ce}:\text{Tb}:\text{YAG}$ と比較して、Ce 放射時間が増加することに現れる。

第1図は、(従来技術の)単結晶 $\text{Ce}:\text{YAG}$ 試料からの CL スペクトルを示す。図は、 $480-700 \text{ nm}$ のスペクトル範囲における Ce 放射の広帯域特性を示している。同様に第2図は、(従来技術の)単結晶 $\text{Tb}:\text{YAG}$ からの CL スペクトルを示し、本質的には、線放射スペクトルを有することを示している。上で述べたスペクトル域では、 $\text{Y}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ は顕著なルミネンスを示さないということを述べている。

第3図は、単結晶 $\text{Ce}:\text{Tb}:\text{YAG}$ の典型的な CL スペクトル 31 の例を示すが、その組成はおおよそ $\text{Y}_{2.975}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.017}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ である。比較のため単結晶 $\text{Ce}:\text{YAG}$ のスペクトル 30 も示してある。これのおおよその組成は $\text{Y}_{2.9}\text{Ce}_{0.01}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ である。どちらも同一の条件で得られたもので、同じ尺度でプロットされている。スペクトル 31 は、

Tb 放射線を含むのみならず、広帯域の Ce 放射は本質的にスペクトル 30 上に増加することが明らかである。第3図は、このように単結晶 $\text{Ce}:\text{Tb}:\text{YAG}$ の Ce の放射度の増加を $\text{Ce}:\text{YAG}$ と比較して例証している。Ce: $\text{Tb}:\text{YAG}$ 試料からの線放射の Ce 放射色度は、よく知られている D I E、x、y 色度表の $x = 0.375$ 、 $y = 0.528$ に対応した。(たとえば、アール・एस・ハンター (R.S. Hunter) のザ・メジャーメント・オブ・アピアランス (The Measurement of Appearance) 81-97 頁、ジョン・ウイレイ、ニューヨーク (1975) を参照のこと)。

第4図は、YAG 内の Ce と Tb の簡略化したエネルギーレベル、ダイアグラムを示している。Tb³⁺ イオンは ³D₃ 状態に励起され、¹F 又は ³D₅ レベルに直接遷移するか、適当な条件下では Ce³⁺ イオンへエネルギー遷移をし、それを ³D_{3/2} レベルに上げることにより、エネルギーを失う。同様に、³D₅ 内

の Tb³⁺ イオンは ¹F 状態まで崩壊することがあり、又正しい条件下では、Ce³⁺ イオンを ³D_{3/2} まで上昇させる。使われている表示法は標準的で当業者にはよく知られているものである。それゆえ Ce や Tb の価電子状態は特に注意しないが +3 という原子価は含まれていると考えることにする。

第5図は、本説明に従う蛍光物質からの Ce 放射のスペクトル分布 51 を示す。すなわち Lu と Ga を含む単結晶 $\text{Ce}:\text{Tb}:\text{YAG}$ であり、そのおおよその組成は $\text{Y}_{1.955}\text{Lu}_{0.01}\text{Tb}_{0.010}\text{Ce}_{0.012}\text{Al}_{2.4}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{12}$ である。比較のため $\text{Y}_{2.055}\text{Lu}_{0.01}\text{Ce}_{0.012}\text{Al}_{2.4}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{12}$ のスペクトル 50 も示されており、これは Tb を含む試料からの増加した広帯域放射を示している。後者からの放射の C I E 色度表軸は、約 $x = 0.322$ 、 $y = 0.578$ である。

第6図に示されている実験結果によつて例証されているように、Tb を含めることは Ce

放射を増加させるのみならず、Ce 放射時間も増加させる、曲線60及び61は、単結晶 $Y_{2.057}Ce_{0.013}Al_3O_{12}$ 及び $Y_{2.07}Ce_{0.013}Tb_{0.117}Al_3O_{12}$ の530 nm における規格化された出力を時間の関数として表している。時間は、2 μ sec、20 KV電子パルスに続き、 $t=0$ は励起の停止に対応する。放射時間 $\tau_{e(60)}$ と $\tau_{e(61)}$ 、言い換えれば光出力が最大値の5%に減衰する時間はそれぞれ曲線60では、8 μ sec、曲線61では12.5 μ secとなる。実質的に放射時間が増加するのに加えて、Tbを含む試料はTbを含まない試料と比較してかなり放射テイルが増加している。曲線60と61は両方とも $t=0$ では約40%で始まっている。2つの曲線は減衰の初期部分のみならず増加部分においても本質的に同一の振舞を示している。曲線のこれらの部分は図の中には示されていない。曲線の増加及び減少部分は、曲線に近接した矢印により明示されている。

開昭第50-97590号(先に引用)の場合、粉末Ce:Tb:YAGにおいて輝度がCe:YAG以上に改善されたことは、Tbの「発光」によるもので、粉末Ce:Tb:YAG中のCe放射時間は、Ce:YAG内におけるCe放射時間と同じかそれ以下である。TbはYAGの中でCeよりもはるかに長い放射時間を持っているので、粉末Ce:Tb:YAG内のCe放射時間は、Ce:YAG内と本質的に同じに観測されるという事実は、従来技術の粉末Ce:Tb:YAG中では意味のあるTbからCeへのエネルギー遷移は起っていないことを示している。

単結晶Ce:Tb:YAG内においてテルビウムは有効な感光剤であるという事実は、かなり實際上重要である。たとえばホログラフィックディスプレイなどでもそうであるが、Tb:YAGのような線スペクトルは有益であり必要とさえされているような蛍光物質の用途があるが、他にもディスプレイ応用がある

第7図はTbからCeへのエネルギー遷移は、かなりTb放射を減少させ、幾分Tb放射時間も短縮させる結果になることを示すデータの例である。曲線70と71はそれぞれ単結晶 $Y_{1.07}Lu_{0.93}Tb_{0.10}Al_{4.24}Ga_{0.76}O_{12}$ と $Y_{1.068}Lu_{0.93}Tb_{0.10}Ce_{0.012}Al_{4.24}Ga_{0.76}O_{12}$ の544 nm におけるTb放射を表している。曲線はどちらも同じ目盛りでプロットされており、 $t=0$ は2 μ sec、20 KV電子パルスの励起の終点に対応する。

Ce:Tb:YAGのTb含有量の関数として、実験上のCe放射強度の実験曲線の例が第8図に示され、それは、たとえば約 $y=0.0025$ に対応するほどの少量のTbが存在することは、Ceを含む単結晶YAG内のCe放射強度を(典型的には約10%であるが)かなり増加させるということを示している。

単結晶Ce:Tb:YAGからのCe放射が観察されたように増加したことは、従来技術によつて示唆されるものではない。たとえば特

(しばしばそれは「屈折ディスプレイと呼ばれる)。たとえば一連のフレームフィルターリングを使うカラーディスプレイや異なる情報を表示するために広帯域スペクトルの異なる部分を用いる屈折ディスプレイがある。それは広帯域放射スペクトルを有する高輝度蛍光物質が使用できるか否かに依存している。本発明の蛍光物質を用いると最も有効であるのはそのような応用においてである。

1ないし複数の希土類元素をCe:Tb:YAGにドーピングすることは、放射の色度を移動させる可能性がある。特に第3図と第5図の試料の異なるCIE軸によつて例証されているように、この場合はLuドーピングの場合にあてはまる。Luを含むCe:Tb:YAGの色はそのような材料を興味あるものにする。たとえば、色投影TVやビデオスクリーンがある。

本発明を実施するための装置が第9図に概略的に示されている。この場合、励起光線91はビーム源90から放射され、変調器92に

よつて振幅変調される。変調された光線93は偏向装置94によつて適切に偏向させられ、スクリーンの励起領域から放射されたルミネセンス発光96とともにスクリーン95に入射する。ビームは典型的な場合はUVであるが、電子ビームか又は電磁放射でもよい。

単結晶Ce:Tb:YAGを生産することの可能ないくつかの方法を用いることは考えられるが、現在最も適切であると考えられる1つの便利な方法は、液相・エピタキシー(LPE)によるYAG上のCe:Tb:YAGの成長である。LPEはたとえば磁気・バブル・材料の成長のように高度に発展している。そして結晶成長技術の従事者にはこれらの技術は周知である。たとえばエス・エル・ブランク(S. L. Blau)及びジェイ・ダグリユ・ニールセン(J. W. Nielsen)のジャーナル・オブ・クリスタル・グロース(Journal of Crystal Growth)第17巻、302~311頁(1972)とジェイ・ダグリユ・ニールセン(J. W. Nielsen)、

アイ・イーイーイー・トランスアクションズ、オブ・マグネティクス(IEEE Transactions of Magnetics)、第MAG-12巻、327~345頁(1976)を参照のこと。

LPEはCe:YAGとTb:YAGも含めて、単結晶蛍光物質の成長に適用されてきた。(ジェイ・エム・ロバートソン(J. M. Robertson)、のフィリッパス・ジャーナル・オブ・リサーチ(Philips Journal of Research)、第35巻354~371頁(1980)を参照のこと。)ジェイ・エム・ロバートソン(J. M. Robertson)とエム・ダグリユ・ヴァントール(M. W. Van toel)、アプライド・フィジックス・レターズ(Applied Physics Letters)、第37巻(5)471~472頁(1980)の第2図は[111]方向の、単結晶Ce:YAGは約1010℃で成長した時、最大光出力を持ち、単結晶[111]Tb:YAGの光出力は約1010℃と約1040℃の間で成長した時、おおよそ一定となり、約1070℃で成長した時なだらかな最

大値を取ること示している。これらの示唆は好ましい物質である[111]Ce:Tb:YAGは約1010℃で成長すると、最も有利であるということを示しているが、それはこの成長温度がCe帯の光放射を最大にすることが出来るからである。しかし、少なくともいくつかの発光物質の最も効率の良い放射は、成長温度が約1030℃と約1080℃の間であることがわかつている。典型的な材料では、Ce:Tb:YAG、 $Z=W=0$ の発光効率は約1050℃で成長したとき最大値となり、それより上の範囲では、約20%低下することがわかつた。LuとGaを含む材料の場合、成長温度は典型的な場合いくらか低い。

第1例 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Tb_2O_3 、 Al_2O_3 、 PbO 、 B_2O_3 (それぞれ3.956、0.374、15.592、1400、28.309m) からなる融液を大気圧の空气中で白金ろつばに準備した。最初の材料は市販程度で典型的には99.99%の純度である。標準的なLPE成長では(融

液温度:1066℃、成長速度5.36 $\mu m/min$ 、基板回転:60 rpm、1回転ごとに逆回転)直径3.8 cm (1.5インチ) [111]YAGウエハ上に6.44 μm の厚さのエピタキシャル単結晶Ce:Tb:YAG層が成長する。その層の組成はおおよそ $Y_{2.001}Ce_{0.009}Tb_{0.10}Al_3O_{12}$ である。試料は取りはずしの出来るブラウン管内にマウントされ、20KV電子の焦点のあつたビームに露出される。ルミネセンス放射はジャレル-アツシュ0.5 m分光計を含む標準的装置によつて分析され、ハママツR9.55光電子倍增管は熱電的に-10℃に冷却した。放射された光は、第3図に示されたものと同様の、スペクトル分布を見せた。480-700 nm スペクトル域でのCe放射の強さは、同様に作成した単結晶Ce:YAG試料(組成はおおよそ $Y_{2.001}Ce_{0.009}Al_3O_{12}$)の約1.5倍であつた。パルス励起(2 μsec パルス、20KV電子100 Hz 周期)によると、Ce放射時間は約12 μsec であることがわか

る。それは Ce:YAG 内で観測された Ce^{3+} 放射時間の約 1.5 倍である。

第2例、組成が $Y_{1.958} Lu_{0.993} Tb_{0.10} Ce_{0.012} Al_{4.26} Ga_{0.76} O_{12}$ の単結晶を〔111〕 YAG 上に LPE によつて成長させた。融液の組成は $Y_2O_3 = 3.504$ $CeO_2 = 3.621$ $Tb_4O_7 = 0.885$ $Lu_2O_3 = 9.630$ $Al_2O_3 = 8.488$ $Ga_2O_3 = 13.161$ $PbO = 1200$ $B_2O_3 = 30.81$ % である。成長温度は $1029^\circ C$ 、成長速度は $5.77 \mu m / \text{min}$ 、層の厚さは $8.65 \mu m$ であつた。成長とルミネンス測定はおよそ第1例に述べたとおりである。放射スペクトルは第5図に示されたスペクトルと同様であつた。Ce 放射の強さは、蛍光物質 $Y_{2.058} Lu_{0.993} Ce_{0.012} Al_{4.26} Ga_{0.76} O_{12}$ である単結晶蛍光物質の Ce 放射の強さの 1.48 倍であつた。放射時間は、Tb を含まない物質の放射時間よりも、少なくとも 10 % 以上上回るものであつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、単結晶Ce:YAGのCLスペクトルを示す図、

第2図は、単結晶 Tb:YAG の CL スペクトルを示す図。

第3図は、一例である単結晶 $\text{Ce}:\text{Tc}:\text{YAG}$ 蛍光物質と比較のための $\text{Ce}:\text{YAG}$ の CL 放射スペクトルを示す図;

第4図は、YAG内のCeとTbのエネルギ・レベルダイヤグラムを示す図、

第5図は、Lu と Ga を含む単結晶 Ce: Tb : YAG と比較のための Lu と Ga を含む Ce : YAG の CL 放射スペクトルを示す図、

第6図は、一例である単結晶 $\text{Ce}:\text{Tb}:\text{YAG}$ と $\text{Ce}:\text{YAG}$ 蛍光物質の時間分解された Ce 放射強度を示す図、

第7図は、一例であるLu及びGaを含むCe:Tb:YAGとTb:YAG単結晶を時間分解したTb放射強度を示す図、

第 8 図は、Tb 含有量の関数として、 C_e : Tb : YAG の C_e 放射強度を示す図、

第 9 図は、本発明を実施するための装置の概略図である。

〔主要部分の符号の説明〕

ビーム源 …… 9 0 スクリーン …… 9 5

出 願 人 : アメリカン テレフオン アンド
テレグラフ カムパニー

代理人：岡 部 正 夫

安井 幸 一

井 上 義 雄

加 膝 伸 晃



図面の枠内(内容に変更なし)

FIG. 1

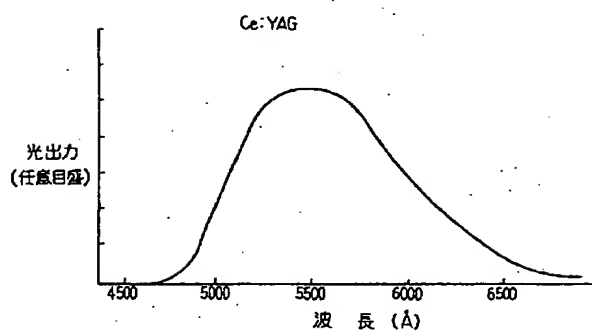


FIG. 3

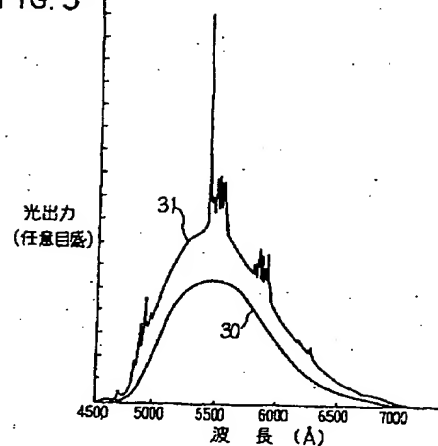


FIG. 2

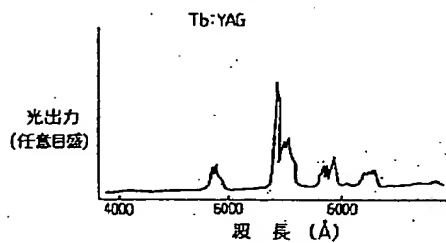


FIG. 4

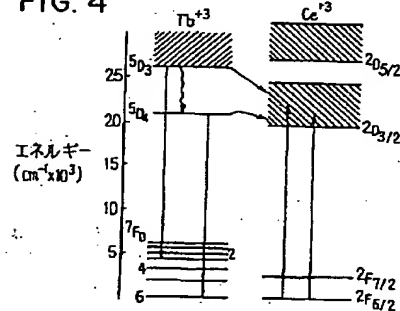


FIG. 5

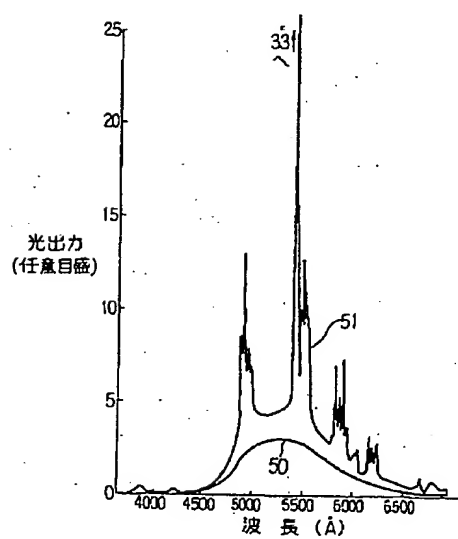


FIG. 6

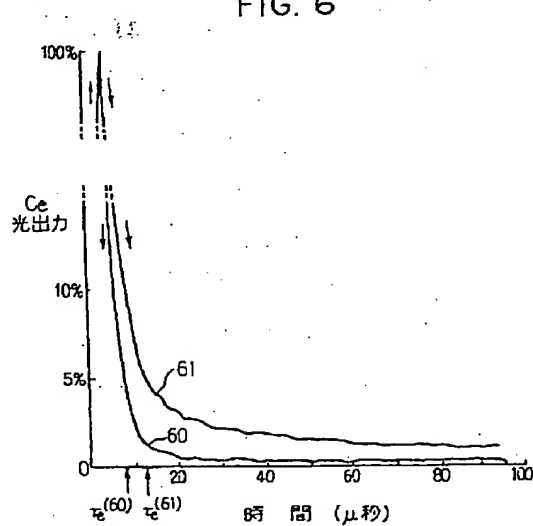


FIG. 7

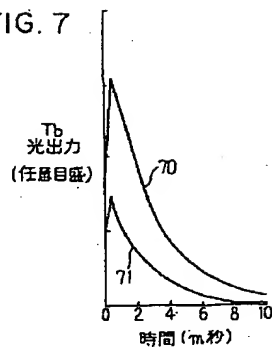


FIG. 8

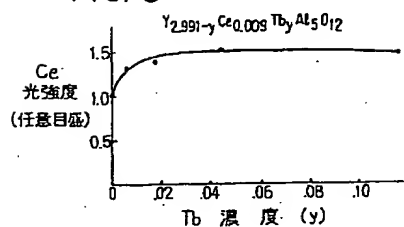
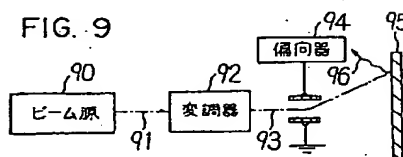


FIG. 9



第1頁の続き
②発明者

ジョセフ シュムログ
イツチ

アメリカ合衆国 07974 ニュージャージー, ユニオン,
ニュープロヴィデンス, ウェストヴュー アヴェニュー
33

144381

特開昭60-144381(11)

手 続 補 正 書 (方式)

(1)別紙の如く、正式図面1通を提出致します。

昭和60年2月14日

特許庁長官 志賀 学 殿

8. 添付書類の目録

図 面 (第1図~第9図)

1通

1. 事件の表示 昭和59年 特許願第216465号

2. 発明の名称

カシヒョウソウチ
可視表示装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、10022 ニューヨーク、
ニューヨーク、マディソン アヴェニュー 550

氏 名 アメリカン テレフォン アンド
(名称) テレグラフ カムパニー

4. 代 理 人

(〒100) 住所 東京都千代田区丸の内3の3・富士ビル209号室

氏名 弁護士 岡 部 正
(6444)

電話 (213) 1561 (代)



5. 補正命令の日付 昭和60年1月9日
(発送日:昭和60年1月29日)

6. 補正の対象 「図 面」

7. 補正の内容 別紙のとおり
(図面の浄書内容に変更なし)

